

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 040 005

U 3996 IVa/12i

ANMELDETAG: 28. JUNI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

2. OKTOBER 1958

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gebundener Molekularsiebe, beispielsweise in Form von Kügelchen, insbesondere gebundene zeolithische Molekularsiebe.

Bekanntlich haben gewisse Zeolithe einzigartige Adsorptionseigenschaften. Diese als Molekularsiebe bekannten Zeolithe haben gegenüber bestimmten Molekülen eine besondere Affinität und können zur Trennung von fließfähigen Mischungen auf Grund der Größe der in den Mischungen vorhandenen Moleküle verwendet werden. Einige der für diesen Zweck verwendbaren Zeolithe, beispielsweise Chabasit, werden in der Natur gefunden, andere können synthetisch hergestellt werden.

Diese Molekularsiebe sind äußerst feinteilig; die einzelnen Kristalle sind gewöhnlich nicht größer als $\frac{1}{2}$ bis 30μ , und größere, auf natürlichem Wege daraus gebildete Agglomerate zerbrechen leicht in kleinere Teilchen. Sollen Kristalle dieser Größe z. B. in festen Schichten zur Trennung fließfähiger Mischungen verwendet werden, so stört die geringe Größe der Teilchen, weil in der Schicht ein zu großer Druckabfall entsteht. Andere Schwierigkeiten treten auf, wenn die kleinen Kristalle aufgewirbelt werden sollen. Deshalb ist es erwünscht, die Kristalle zu größeren Gebilden zu agglomerieren, die in üblichen Trenn- und Adsorptionsgeräten bequem verwendet werden können.

Die Agglomeration der Molekularsiebe bietet nun verschiedene Schwierigkeiten. Bei der Agglomeration von Molekularsieben müssen vor allem die hohe Adsorptionskapazität und die charakteristischen Adsorptionsmerkmale der Molekularsiebe erhalten bleiben. Die Zeolithe sind alkalisch, so daß die üblichen Bindemittel zerstört oder in ihrer Wirksamkeit vermindert werden. Durch die gewöhnlich gleichmäßige Form der Kristalle besteht keine Möglichkeit der Verzahnung der Oberflächen, durch die die Festigkeit zusammengeklebter oder -gekitteter Formkörper bedingt ist. In Gegenwart von Wasser dehnen sich die Molekularsiebe aus und wirken Verdichtungskräften entgegen. Bei der Verwendung gebundener Molekularsiebe und infolge der besonderen Merkmale der Molekularsiebe selbst muß wiederholt auf Temperaturen zwischen 350 und 360°C zur Entfernung von Adsorbaten erhitzt werden.

Die Erfindung betrifft nun gebundene Molekularsiebe, deren Adsorptionsfähigkeit nicht erheblich geringer ist als die der Molekularsiebe selbst und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Molekularsiebteilchen durch ein Tonmineral gebunden sind.

Als Bindemittel wird ein Tonmineral verwendet, das seine Festigkeit auch bei wiederholtem Erhitzen auf Temperaturen über 350°C behält. Vorzugsweise soll der Ton in Gegenwart von Wasser bei gewöhn-

Verfahren zur Herstellung
gebundener Molekularsiebe

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)Vertreter: Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald,
Dipl.-Chem. Dr. phil. H. Siebeneicher
und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte,
Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 1. Juli 1955

William James Mitchell, Kenmore, N. Y.,
und Ward Frederick Moore, Tonawanda, N. Y.
(V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

lichen Temperaturen strangpreßbar sein und nach kurzer Trocknung an der Luft eine gewisse Grünfestigkeit haben.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden gebundene Molekularsiebe durch Vermengen des Bindemittels mit dem Molekularsieb und Verformung zu Kügelchen, Tabletten und anderen Formkörpern hergestellt. Die Formkörper werden durch Abbinden des Bindemittels hart. Vorzugsweise werden Tonbindemittel, Molekularsieb und eine zur Plastizierung des Tons genügende Menge Feuchtigkeit vermischt. Die Mischung wird stranggepreßt, in einzelne Teile zerbrochen und danach das Bindemittel durch Trocknen erhärtet. Die zur Herstellung der Formstücke verwendete Tonmenge hängt von der gewünschten Festigkeit des Endproduktes und der zulässigen Verdünnung der Molekularsiebe ab. Für die meisten Zwecke eignet sich ein Tongehalt von 5 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Endprodukt, und gute Ergebnisse werden mit einem Tongehalt von 1 bis 40 Gewichtsprozent erzielt. Der bevorzugte Bereich für die meisten Verwendungszwecke liegt zwischen 15 und 20 Gewichtsprozent Ton. Die zur Herstellung der gebundenen Molekularsiebe verwendeten Tone sind vor-

809 640/415

zugswise Bentonit, Kaolin, plastische Kugeltone und Tone vom Bentonit- und Kaolintyp.

Zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird insbesondere ein tonhaltiges Bindemittel mit Wasser und einem Dispersionsmittel für Ton zu einem Schlamm vermischt. Der Ton wird zweckmäßig in solchen Mengen angewendet, daß das Endprodukt 15 bis 20 Gewichtsprozent Ton enthält. 0,5 Gewichtsprozent des Dispersionsmittels genügen im allgemeinen. Aus den Molekularsieben und Wasser wird ein anderer Schlamm bereitet, der mit dem Tonschlamm gemischt wird. Das Schlammgemisch wird filtriert und der Filterkuchen auf einen Wassergehalt von etwa 40% getrocknet. Anschließend kann der Filterkuchen durch eine Strangpresse mit 1,6 bis 3,2 mm großen Öffnungen gepreßt werden. Dieser Vorgang wird erleichtert, wenn der Filterkuchen vor dem Strangpressen geknetet wird. Durch das Kneten wird zusätzlich eine Erhöhung der Festigkeit der Formkörper erzielt. Es kann auch eine Strangpresse mit größeren Öffnungen verwendet werden, während die Verwendung kleinerer Öffnungen als 1,6 mm keinen besonderen Vorteil bietet. Das stranggepreßte Material kann zur Herstellung der Formkörper in die gewünschte Länge zerschnitten werden.

Bei der Herstellung der Formkörper ist es vorteilhaft, wenn das stranggepreßte Material zunächst an der Luft und anschließend in einem Ofen bei Temperaturen bis zu 85° C getrocknet wird. Das getrocknete Material mit einer erheblichen Grünfestigkeit wird in einer Mischtrommel umgewälzt. Dadurch wird das stranggepreßte Material in Teilchen geeigneter Länge zerbrochen und abgerundet.

Nach Entfernen des feinen Staubes werden die Formkörper in einem feststehenden oder rotierenden Ofen bei genügend hohen Temperaturen getrocknet. Nach dem Erhitzen können die Kügelchen für Adsorptionsverfahren verwendet werden.

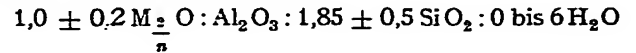
Das Brennen der Kügelchen erfolgt bei ausreichend hohen Temperaturen, damit die Kombination von Zeolith und Tonbindemittel eine entsprechende Festigkeit erhält. Während des Brennens wird durch den Ofen ein trockenes Spülgas geleitet, um Verluste der Adsorptionskapazität des Molekularsiebes möglichst zu vermeiden. Bei Brenntemperaturen von etwa 400° C und darüber werden in trockener Luft feste Kügelchen mit gutem Adsorptionsvermögen erhalten.

Mit einem Nordkarolina-Kaolin wurden beispielsweise ausgezeichnete Ergebnisse bei 650° C in einem Drehrohrofen unter Spülen mit etwa 14 m³/Stunde trockener Luft erhalten. Mit dem gleichen Ton und einem anderen Molekularsieb wurden bei Temperaturen von 575° C und mit etwa 28 m³/Stunde trockener Luft als Spülgas ausgezeichnete Ergebnisse erhalten. Feinteilige Kaoline und Kugeltone mit einem hohen Gehalt an Kaolinit, die relativ frei von Sand und Schiefer sind, verleihen den bei etwa 450° C gebrannten Kügelchen angemessene Festigkeit.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert: 107 kg eines trockenen synthetischen Molekularsiebes (Natriumzeolith A) wurden in einen Kessel mit 757 l Wasser aufgeschlämmt. Aus 27 kg Kaolin, 0,14 kg eines Dispersionsmittels und 37,8 l Wasser wird eine zweite Aufschlämmung hergestellt, die zum Molekularsiebschlamm gegeben wurde. Dann wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde auf einen Wassergehalt von etwa 37% getrocknet und etwa 2 Stunden in einem Lancastermischer gemischt. Die Masse wurde aus kreisförmigen Öffnungen von 1,6 mm Durchmesser stranggepreßt. Die ausgepreßten

Stränge wurden auf einem Förderband gesammelt und darauf an der Luft getrocknet. Die Stränge wurden dann in Schichten von 7,6 bis 10,2 cm bei 85° C in einem Ofen getrocknet. Aus dem Trockenofen wurden die Stränge in einen Mischer übergeführt und durch Umwälzen in kleinere Stücke zerbrochen. Der Staub wurde abgesiebt, und die Stückchen wurden in einem Drehrohrofen bei etwa 650° C gebrannt. Dabei wurde trockene Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 14 m³/Stunde als Spülgas durch den Ofen geleitet.

Zeolith A ist ein synthetisches Molekularsieb folgender Zusammensetzung:



In dieser Formel bedeutet M ein Kation und n dessen Valenz.

Die Hauptlinien des Röntgendiagramms von Zeolith A sind aus der Tabelle ersichtlich. Zur Herstellung des Röntgendiagramms wurden die üblichen Verfahren angewendet. Zur Bestrahlung diente das $K\alpha$ -Düblett von Kupfer, und es wurde ein Geigerzählerspektrometer mit einem automatischen Streifenschreiber verwendet. Die Maxima 1 und ihre Lagen als Funktionen von 2θ , wobei θ der Bragg'sche Winkel ist, wurden von dem Spektrometerstreifen abgelesen. Aus den beobachteten d-Werten wurde der Zwischenebenenabstand in Å entsprechend den aufgezeichneten Linien berechnet.

d-Reflexionswert in Å

12,2 ± 0,2
8,6 ± 0,2
7,05 ± 0,15
4,07 ± 0,08
3,68 ± 0,07
3,38 ± 0,06
3,26 ± 0,05
2,96 ± 0,05
2,73 ± 0,05
2,60 ± 0,05

Die nach dem Beispiel hergestellten Kügelchen wurden einem Abriebtest unterworfen. Bei diesem Versuch ging nur 1/2 Gewichtsprozent der Kügelchen durch Abrieb verloren, während der Verlust bei anderen Adsorptionsmitteln bis zu 3 1/2% betrug. Außer ihrer verbesserten Abriebfestigkeit sind die erfindungsgemäß hergestellten Produkte druckfester als Ton oder Molekularsiebe allein, die unter gleichen Bedingungen ausgepreßt und gebrannt werden.

Die Beeinflussung der Adsorptionskapazität von Molekularsieben, die erfindungsgemäß gebunden wurde, läßt sich aus den nachfolgend angeführten Werten erkennen:

Vor der Granulierung gemäß Beispiel werden von dem Molekularsieb bei einem Druck von 250 mm und einer Temperatur von 25° C etwa 17,9 Gewichtsprozent Kohlendioxyd adsorbiert. Molekularsiebkügelchen mit einem Gehalt von 20 Gewichtsprozent Ton adsorbieren unter gleichen Bedingungen bis zu 14,3 Gewichtsprozent Kohlendioxyd. Die Adsorptionskapazität ist nach dem Agglomerieren nur um etwa 20 Gewichtsprozent abgefallen.

Das Mischen des Molekularsiebes mit dem Tonbindemittel braucht nicht durch Vereinigung der Schlämme gemäß dem Beispiel zu erfolgen. Das Molekularsieb kann auch pulverförmig in feuchten Ton eingemischt werden. Umgekehrt kann auch Ton in ein feuchtes Molekularsieb eingemischt werden. Die jeweils erhaltene Mischung wird dann stranggepreßt,

und das Bindemittel erhärtet. Auch andere Mischverfahren lassen sich anwenden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung gebundener Molekularsiebe, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein Tonmineral verwendet wird.

2. Verfahren zur Herstellung gebundener Molekularsiebe nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel 1 bis 40 Gewichtsprozent Tonmineral verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kristallite eines Molekularsieves mit Tonmineralien und Wasser gemischt, 15

geformt und getrocknet werden und das Bindemittel gehärtet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Aufschlämmung des Molekularsieves mit einer wäßrigen Aufschlämmung des Bindemittels vereinigt, das Gemisch der Feststoffe von der Flüssigkeit abgetrennt, verformt, in kleine Stücke zerbrochen und die gebundenen Stücke auf Temperaturen von nicht unter 400° C erhitzt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschrift Nr. 521 214;

Ullmann: »Enz. der technischen Chemie«, 3. Auflage, Bd. I, S. 731 bis 735.